

2000-169678

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a mold coil capable of attaining viscosity reduction of an epoxy resin composition before curing and improving casting workability and having excellent insulation reliability after curing by using a silica filler having a regulated frequency of particle diameter in a specific range as a filler of an epoxy resin composition.

SOLUTION: In this epoxy resin composition comprising an epoxy resin, a curing agent and a silica filler, the silica filler has $\leq 50 \mu\text{m}$ maximum particle diameter, $\geq 10\%$ cumulative frequency having $\leq 0.82 \mu\text{m}$ particle diameter, $\geq 85\%$ cumulative frequency having $0.82\text{--}18.50 \mu\text{m}$ particle diameter and the ratio of frequencies of [1] $0.82\text{--}2.31 \mu\text{m}$ particle diameter, [2] $2.31\text{--}6.54 \mu\text{m}$ particle diameter and [3] $6.54\text{--}18.50 \mu\text{m}$ particle diameter of [1]:[2]:[3] of 1.00:1.10 to 0.90:1.00 to 1.00-0.80.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169678

(P2000-169678A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	5 E 0 4 4
H 0 1 B 3/40		H 0 1 B 3/40	M 5 G 3 0 5
H 0 1 F 27/32		H 0 1 F 27/32	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-343206

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998.12.2)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 池田 賢二

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 鈴木 重雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100074631

弁理士 高田 幸彦 (外1名)

最終頁に続く

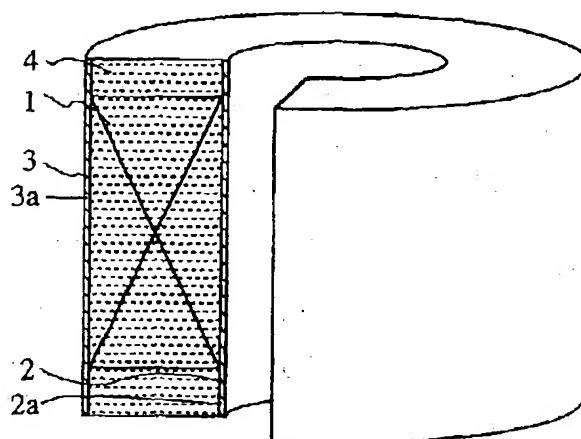
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びモールドコイル

(57) 【要約】

【課題】 本発明はエポキシ樹脂組成物の充填剤として、特定範囲の粒径の頻度を規定したシリカ充填剤を用いることにより、硬化前のエポキシ樹脂組成物の低粘度化を達成し、注型作業性の向上を図ると共に硬化後に絶縁信頼性に優れたモールドコイルを提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物において、該シリカ充填剤は最大粒径50 μ m以下であり、粒径0.82 μ m以下の累積頻度が10%以下、粒径0.82~18.50 μ mの累積頻度が85%以上であって、更に[1]粒径0.82~2.31 μ m、[2]粒径2.31~6.54 μ m、[3]粒径6.54~18.50 μ mの頻度の比率を[1]:[2]:[3]=1.00:1.10~0.90:1.00~0.80であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を絶縁部に用いたモールドコイル。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物において、該シリカ充填剤は最大粒径 $50\mu\text{m}$ 以下であり、粒径 $0.82\mu\text{m}$ 以下の累積頻度が10%以下、粒径 $0.82\sim 18.50\mu\text{m}$ の累積頻度が85%以上であって、更に[1]粒径 $0.82\sim 2.31\mu\text{m}$ 、[2]粒径 $2.31\sim 6.54\mu\text{m}$ 、[3]粒径 $6.54\sim 18.50\mu\text{m}$ の頻度の比率が[1] : [2] : [3] = $1.00 : 1.10\sim 0.90 : 1.00\sim 0.80$ であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】前記、エポキシ樹脂は[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂と[B]ビスフェノールF型エポキシ樹脂が、[A] : [B] = 90重量部 : 10重量部 \sim 60重量部 : 40重量部であることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】前記、エポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物が、[a]エポキシ樹脂及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物と[b]少なくとも硬化剤及びシリカ充填剤を含む樹脂組成物とに2液化してなることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】電気絶縁物を導体に被覆した巻線にエポキシ樹脂組成物を注型後、加熱硬化したモールドコイルにおいて、該エポキシ樹脂組成物がエポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含み、該シリカ充填剤は最大粒径 $50\mu\text{m}$ 以下であり、粒径 $0.82\mu\text{m}$ 以下の累積頻度が10%以下、粒径 $0.82\sim 18.50\mu\text{m}$ の累積頻度が85%以上であって、更に[1]粒径 $0.82\sim 2.31\mu\text{m}$ 、[2]粒径 $2.31\sim 6.54\mu\text{m}$ 、[3]粒径 $6.54\sim 18.50\mu\text{m}$ の頻度の比率が[1] : [2] : [3] = $1.00 : 1.10\sim 0.90 : 1.00\sim 0.80$ から成ることを特徴とするモールドコイル。

【請求項5】電気絶縁物を導体に被覆した巻線にエポキシ樹脂組成物を注型後、加熱硬化したモールドコイルにおいて、該エポキシ樹脂組成物がエポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含み、該エポキシ樹脂は[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂と[B]ビスフェノールF型エポキシ樹脂が、[A] : [B] = 90重量部 : 10重量部 \sim 60重量部 : 40重量部であることを特徴とする請求項4記載のモールドコイル。

【請求項6】前記のエポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物が、[a]エポキシ樹脂及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物と[b]少なくとも硬化剤及びシリカ充填剤を含む樹脂組成物とに2液化してなることを特徴とする請求項4記載のモールドコイル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエポキシ樹脂組成物及びモールドコイルに係り、特に、硬化前に低粘度で注型作業性に優れ、硬化後に絶縁信頼性の優れたエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を用いたモールド

コイルに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、モールドコイル等に適用されているエポキシ樹脂組成物は電気特性、機械的特性及び耐クラック性等の向上、さらにコストの低減を目的として、各種充填剤を多量に配合している。しかし、エポキシ樹脂組成物は充填剤を多量に配合することで粘度が上昇し、モールドコイル作製時に注型作業性を著しく低下させ、さらにはエポキシ樹脂組成物が巻線等に容易に浸透せず、絶縁信頼性が低下する等の問題があった。

【0003】そのため、モールドコイル作製時の注型作業性や絶縁信頼性の向上を図るために低粘度のエポキシ樹脂組成物が要求されている。エポキシ樹脂組成物の粘度に影響を及ぼす要因に充填剤の平均粒径、粒度分布及び粒子形状等がある。

【0004】充填剤で低粘度化を図る従来方法として例えば、特許第2623823号公報にはエポキシ樹脂、充填剤、硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物において、

(A) 平均粒径 $12\sim 18\mu\text{m}$ 、粒度分布 $20\mu\text{m}$ 以下の累積重量が80%以上で $6\mu\text{m}$ 以下の累積重量が10%以下の充填剤と、(B) 平均粒径 $3\sim 5\mu\text{m}$ 、粒度分布 $6\mu\text{m}$ 以下の累積重量が80%以上で $2\mu\text{m}$ 以下の累積重量が20%以下の充填剤を(A) / (B) = $75/25\sim 25/75$ (重量比) の範囲で混合する方法が開示されている。

【0005】さらに特許第2604660号公報には、(A) 球形無機粉末であって、平均粒径 $12\sim 20\mu\text{m}$ で $2\mu\text{m}$ 以下の含有量7 \sim 15重量%、 $12\mu\text{m}$ 以下が35 \sim 50重量%、 $24\mu\text{m}$ 以下が60 \sim 75重量%、 $45\mu\text{m}$ 以上が6重量%以下の充填剤、(B) 破碎無機粉末であって、平均粒径 $8\sim 25\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 以下の含有量5 \sim 15重量%、 $12\mu\text{m}$ 以下が30 \sim 60重量%、 $24\mu\text{m}$ 以下が50 \sim 85重量%の充填剤を(A) / (B) = $9/1\sim 5/5$ (重量比) の範囲で混合し、耐クラック性と低粘度化を図ることが開示されている。

【0006】以上のように、従来は粒子径あるいは粒子形状が異なる無機充填剤を2種類以上混合 (併用) したものをエポキシ樹脂組成物に適用することで、低粘度化を図ってきた。しかし、これらの方法は2種類以上の粒度分布を管理し混合する作業が必要である。また、モールドコイルの様な細線部に対する注型性の観点から、より低粘度なエポキシ樹脂組成物の出現が望まれている。

【0007】一方、特許第2680029号公報では有機マトリックスレジン及び無機充填剤と化学結合するあるいは分子的に絡み合うカップリング剤を併用することにより硬化前に低粘度で、硬化後に耐クラック性及び耐熱性を両立することが開示されている。しかし、前記のカップリング剤を併用することで粘度特性、耐クラック性は向上するものの、新に耐熱性が低下する問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前記従来技術の欠点を解決するため、硬化前に低粘度で注型作

業性に優れ、硬化後に絶縁信頼性の優れたエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を用いたモールドコイルを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はエポキシ樹脂組成物において、シリカ充填剤の最大粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であり、粒径 $0.82\mu\text{m}$ 以下の累積頻度を10%以下、粒径 $0.82\sim 18.50\mu\text{m}$ の累積頻度を85%以上とし、特定範囲の粒径の頻度を規定することで上記課題を解決することができた。

【0010】すなわち、本発明はエポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物において、該シリカ充填剤は最大粒径 $50\mu\text{m}$ 以下であり、粒径 $0.82\mu\text{m}$ 以下の累積頻度が10%以下、粒径 $0.82\sim 18.50\mu\text{m}$ の累積頻度が85%以上であって、更に[1]粒径 $0.82\sim 2.31\mu\text{m}$ 、[2]粒径 $2.31\sim 6.54\mu\text{m}$ 、[3]粒径 $6.54\sim 18.50\mu\text{m}$ の頻度の比率が[1]：[2]：[3]=1.00：1.10～0.90：1.00～0.80から成ることを特徴とする。ここで、エポキシ樹脂は[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂と[B]ビスフェノールF型エポキシ樹脂が[A]：[B]=90重量部：10重量部～60重量部：40重量部であることが好ましい。さらに、前記エポキシ樹脂組成物は[a]エポキシ樹脂及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物と[b]少なくとも硬化剤及びシリカ充填剤を含む樹脂組成物とに2液化しても良い。

【0011】また、本発明は、電気絶縁物を導体に被覆した巻線にエポキシ樹脂組成物を注型後、加熱硬化したモールドコイルにおいて、前記エポキシ樹脂組成物を注型後、加熱硬化することにより達成できた。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に示すシリカ充填剤の粒度構成はレーザ回折粒度分布測定装置 MICROTRAC FRA型

(日機装株式会社製)で粒度分布を測定した結果から定義した。すなわち、計測使用レンジを $0.12\sim 704\mu\text{m}$ に設定して粒度分布を測定し、粒径 $0.82\mu\text{m}$ 以下の累積頻度は $0.12\sim 0.14\mu\text{m}$ 、 $0.14\sim 0.17\mu\text{m}$ 、 $0.17\sim 0.20\mu\text{m}$ 、 $0.20\sim 0.24\mu\text{m}$ 、 $0.24\sim 0.29\mu\text{m}$ 、 $0.29\sim 0.34\mu\text{m}$ 、 $0.34\sim 0.41\mu\text{m}$ 、 $0.41\sim 0.49\mu\text{m}$ 、 $0.49\sim 0.58\mu\text{m}$ 、 $0.58\sim 0.69\mu\text{m}$ 及び $0.69\sim 0.82\mu\text{m}$ における各頻度の累積頻度が10%以下、粒径 $0.82\sim 18.50\mu\text{m}$ の累積頻度が85%以上であり、[1]粒径 $0.82\sim 2.31\mu\text{m}$ の頻度は $0.82\sim 0.97$ 、 $0.97\sim 1.16\mu\text{m}$ 、 $1.16\sim 1.38\mu\text{m}$ 、 $1.38\sim 1.64\mu\text{m}$ 、 $1.64\sim 1.94\mu\text{m}$ 及び $1.94\sim 2.31\mu\text{m}$ における各頻度の累積頻度であり、また[2]粒径 $2.31\sim 6.54\mu\text{m}$ の頻度は $2.31\sim 2.75\mu\text{m}$ 、 $2.75\sim 3.27\mu\text{m}$ 、 $3.27\sim 3.89\mu\text{m}$ 、 $3.89\sim 4.62\mu\text{m}$ 、 $4.62\sim 5.50\mu\text{m}$ 及び $5.50\sim 6.54\mu\text{m}$ における各頻度の累積頻度であり、更に[3]粒径 $6.54\sim 18.50\mu\text{m}$ の頻度は $6.54\sim 7.78\mu\text{m}$ 、 $7.78\sim 9.25\mu\text{m}$ 、 $9.25\sim 11.00\mu\text{m}$ 、 $11.00\sim 13.08\mu\text{m}$ 、 $13.08\sim 15.56\mu\text{m}$ 及び $15.56\sim 18.50\mu\text{m}$ における各頻度の累積頻度である。

【0013】このような粒度分布を有するシリカ充填剤を適用することで、硬化前に低粘度化が達成される理由は明確ではないが、粘度の低下に効果的な最密充填が図られるためと推察する。シリカ充填剤は、製造コスト及び粒度分布等の観点から結晶質シリカ、熔融シリカ等を挙げるができる。

【0014】本発明に示すエポキシ樹脂は粘度、機械的強度、耐熱性の観点から、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添化ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA及びビスフェノールFとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるビスフェノールA/F型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が用いられる。エポキシ樹脂は前記エポキシ樹脂を単独または2種以上混合して用いることができる。

【0015】特に、前記エポキシ樹脂は、粘度、耐熱性及びコスト等の観点から[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180～200程度)と[B]ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量160～180程度)が[A]：[B]=90重量部：10重量部～60重量部：40重量部であることが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂成分が多いと粘度及びガラス転移温度(以下、 T_g という)は高くなるが、逆にビスフェノールF型エポキシ樹脂成分が多いと粘度及び T_g が低下する傾向を示す。

【0016】本発明に示す硬化剤としては、酸無水物またはアミン化合物等がある。

【0017】酸無水物として例えば、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸等が、また、アミン化合物として例えば、脂肪族ポリアミンとその変性物、芳香族ポリアミンとその変性物等が挙げられる。この中でも酸無水物が低粘度及び高 T_g が得られるため好ましい。前記エポキシ樹脂と硬化剤との配合割合は特に制限無いが、通常、硬化物の諸特性のバランスを考慮し、酸無水物では当量比で1：1前後(エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤80～120重量部)、アミン化合物ではエポキシ樹脂100重量部に対して10～60重量部が選択される。

【0018】硬化促進剤は本発明のエポキシ樹脂組成物の用途、特性の向上あるいは改善等に応じて適宜使用され、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン類がある。これらの硬化促進剤は単独または2種以上混合して用いても良い。また、硬化促進剤の配合量はエポキシ樹脂組成物としてのゲル化時間やポットライフ(可使時間)から適宜選択されるが、エポキシ樹脂100重量部、硬化剤80～120重量部に対して0.1～10重量部が

添加される。

【0019】カップリング剤は本発明のエポキシ樹脂組成物の用途、特性の向上あるいは改善等に応じて適宜使用され、(1) 無機充填剤と化学結合する反応性官能基と有機マトリックスレジンと化学結合する反応性官能基を有するカップリング剤、(2) 無機充填剤と化学結合し、有機マトリックスレジンと絡み合う非反応性有機基を有するカップリング剤とを併用することがより効果的である。

【0020】上記の(1)で示されるカップリング剤としては、例えば、ビニルエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等がある。このうち、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。また、

(2)で示されるカップリング剤としては、モノアルコキシチタネート類、コーディネートタイプのチタネート類、キレートタイプのチタネート類、トリアルコキシチタネート類が使用できる。これらチタネート系カップリング剤のうち、モノアルコキシチタネート類が好ましい。上記カップリング剤のうち、(1)で示されるカップリング剤の配合量が多すぎると耐クラック性が低下する傾向にあり、また、(2)で示されるカップリング剤の配合量が多すぎると耐熱性が低下する傾向にある。こ

のため、両者ともに無機充填剤に対して0.05~2.0重量%、さらに好ましくは0.1~1.5重量%の範囲で配合することが好ましい。本発明のエポキシ樹脂、硬化剤及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物は、[a]エポキシ樹脂及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物と[b]少なくとも硬化剤及びシリカ充填剤を含む樹脂組成物とに各々別個に作製することで、前記エポキシ樹脂組成物に適宜使用される硬化促進剤の増量が可能になり、本発明に示すエポキシ樹脂組成物の速硬化性を図ることができる。この場合、注型作業の直前に[a]エポキシ樹脂組成物及び[b]樹脂組成物を2液混合吐出装置等により適量計量して混合後、注型すればよい。

【0021】以上述べたエポキシ樹脂組成物は電気絶縁物を導体に被覆した巻線に注型後、加熱硬化することで絶縁信頼性に優れたモールドコイルが作製できる。

【0022】以下、本発明を実施例に基づき説明する。

【0023】

【実施例1~6、比較例1~5】シリカ充填剤であるシリカA、シリカB、シリカC、シリカ1、シリカ2、シリカ3、シリカ4、シリカ5(龍森株式会社製、結晶質シリカ)の最大粒径、各粒径における累積頻度及び頻度の比率を表1に示す。

【0024】

【表1】

シリカ充填剤名	最大粒径(μm)	0.02μm以下の累積頻度(%)	0.02~18.50μmの累積頻度(%)	110.02~2.31μm	1212.31~6.54μm	1318.54~18.50μm
シリカA	40	8.7	88.1	1.00	0.95	0.85
シリカB	43	10.0	87.2	1.00	0.90	0.98
シリカC	45	9.5	85.0	1.00	1.10	0.82
シリカ1	45	12.5	86.2	1.00	1.02	0.85
シリカ2	47	8.8	83.1	1.00	0.95	0.92
シリカ3	49	11.6	82.2	1.00	1.05	0.97
シリカ4	47	7.9	88.5	1.00	1.13	0.98
シリカ5	49	9.2	88.4	1.00	0.85	0.80

表1

【0025】これらの測定はレーザ回折粒度分布測定装置 MICROTRAC FRA型(日機装株式会社製)を用いて、粒径の計測使用レンジを0.12~704μmとし、シリカ充填剤約1gをヘキサメタリン酸ナトリウムの0.2wt%水溶液約100mlに約1分間超音波分散して測定試料とした。

【0026】前記のシリカ充填剤を用い、エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(旭電化株式会社製、商品名EP-4901)、ビスフェノールA/F型エポキシ樹脂(チバガイギ株式会社製、商品名PY-302-2)、

脂環式エポキシ樹脂(チバガイギ株式会社製、商品名CY-179)、硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(日立化成工業株式会社製、商品名HN-5500)、メチルナジック酸無水物(日立化成工業株式会社製、商品名MHAC-P)、ジエチレントリアミン(住友化学株式会社製)、硬化促進剤として1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成株式会社製、商品名2E4MZ-CN)、ベンジルジメチルアミン(花王株式会社製、商品名BDMA)を表2に示す所定量計量し

た。

【0027】

【表2】

素 材	商 品 名 (メーカ)	配 合 量 (重量部)					
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	EP-4901 (旭電化)	100	100	—	—	—	100
ビスフェノールA/F型エポキシ樹脂	PY-302-2 (チバガイギ)	—	—	100	100	—	—
脂環式エポキシ樹脂	CY-179 (チバガイギ)	—	—	—	—	100	—
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	HN-5500 (日立化成)	98	98	95	—	—	—
メチルナジック酸無水物	NHAC-P (日立化成)	—	—	—	100	130	—
ジエトレントリアミン	(住友化学)	—	—	—	—	—	10
1-(2-シアノエチル)-2-エチル- 4-メチルイミダゾール	2E4MZ-CN (四国化成)	0.13	—	0.13	—	—	—
ベンジルジメチルアミン	BDMA (花王)	—	0.13	—	0.13	0.13	—
シリカ充填剤	(龍森)	シリカA 640	シリカB 640	シリカC 660	シリカA 660	シリカB 700	シリカC 370
粘度 (Pa・s at 90℃)		1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.7
注型時間 (min)		5	5	5	5	5	5
Tg (℃)		131	131	133	132	145	130

2

【0028】その後、各素材を約90℃に調節した万能混合攪拌機（ダルトン株式会社製）を用いて真空脱泡（10 Pa）しながら、約30分間攪拌混合して実施例1～6のエポキシ樹脂組成物を作製した。作製したエポキシ樹脂組成物の粘度、注型時間及び硬化物のガラス転移温度（Tgと略する）を同じく表2に示す。

【0029】粘度の測定は、サンプル瓶（35φ、110mm）に前記エポキシ樹脂組成物約80mlを秤量し、BL型回転粘度計（東京計器株式会社製）を用い90℃に調節したシリコーン油浴に浸漬して行った。次に、注型時間の測定は90℃に加熱したエポキシ樹脂組成物約400gを容積500mlの分液ロート（コック穴径；1mm、足径；7mm）に入れた後、コックを開放して容積200mlのメスシリンダーに注入し、150mlまで達する時間を計測して、この時間を注型時間とした。

【0030】更に、Tgの測定は上記エポキシ樹脂組成物を90℃で17時間加熱後、更に170℃で15時間加熱して得

た硬化物を熱物性試験機TM-1500型（真空理工株式会社製）を用いて昇温速度2.0℃/minで行った。

【0031】シリカ充填剤の粒径 0.82μm以下の累積頻度を10%以下及び粒径 0.82～18.50μmの累積頻度を85%以上として、更に粒径範囲 2.31～6.54μmにおける頻度の比率を1.10～0.90及び粒径範囲6.54～18.50μmにおける頻度の比率を1.00～0.80とすることで、実施例1～6のエポキシ樹脂組成物の粘度は2.0Pa・s以下の低粘度を示した。注型時間は、実施例1～6のエポキシ樹脂組成物はいずれも5分を示し、また、Tgは実施例1～6は130℃以上を示した。

【0032】これに対し、比較例1～5のエポキシ樹脂組成物は表3に示す各素材を、実施例1と同様な方法により作製した。作製したエポキシ樹脂組成物の粘度、注型時間及び硬化物のTgを同じく表3に示す。

【0033】

【表3】

薬 材	商 品 名 (メーカ)	配 合 量 (重 量 部)				
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	EP-4901 (旭電化)	—	—	—	100	100
ビスフェノールA/F型エポキシ樹脂	PY-302-2 (チバガイギ)	100	—	100	—	—
脂環式エポキシ樹脂	CY-179 (チバガイギ)	—	100	—	—	—
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	HN-5500 (日立化成)	95	—	—	90	90
メチルナジック酸無水物	MIAC-P (日立化成)	—	130	100	—	—
1-(2-シアノエチル)-2-エチル- 4-メチルイミダゾール	2E4M2-CN (四国化成)	—	—	0.13	0.13	—
ベンジルジメチルアミン	BDMA (花王)	0.13	0.13	—	—	0.13
シリカ充填剤	(龍森)	シリカ1 660	シリカ2 700	シリカ3 660	シリカ4 640	シリカ5 640
粘度 (Pa・s at 90℃)		3.0	3.0	3.2	3.2	3.0
注型時間 (min)		9	9	10	10	9
Tg (℃)		132	145	133	130	130

表 3

【0034】シリカ充填剤の粒径 0.82 μ m以下の累積頻度が10%を越える（比較例1及び3）あるいは粒径 0.82～18.50 μ mの累積頻度が85%未満（比較例2及び3）の場合には、粒径範囲 2.31～6.54 μ mにおける頻度の比率が1.10～0.90及び粒径範囲 6.54～18.50 μ mにおける頻度の比率が1.00～0.80であっても約3.0Pa・sまで粘度が上昇した。また、粒径 0.82 μ m以下の累積頻度が10%以下及び粒径 0.82～18.50 μ mの累積頻度が85%以上の範囲であっても、粒径範囲 2.31～6.54 μ mにおける頻度の比率が1.10を越える（比較例4）あるいは0.9未満（比較例5）の場合には、約3.0Pa・sまで粘度が上昇した。

【0035】一方、注型時間は、比較例1～5のエポキシ樹脂組成物は9～10分を示し、Tgは比較例1～5は130℃以

上を示した。

【0036】以上本実施例のエポキシ樹脂組成物は低粘度であり、比較例と比べて注型時間が約1/2に短縮できるため、注型作業性を向上することができた。

【0037】

【実施例7～11、比較例6～8】実施例1と同様な方法でシリカ充填剤であるシリカD、シリカE、シリカF、シリカ6、シリカ7、シリカ8（龍森株式会社製、結晶質シリカ）について粒度分布を測定した。最大粒径、各粒径における累積頻度及び頻度の比率を表4に示す。

【0038】

【表4】

無機充填剤名	最大粒径(μ m)	0.82 μ m以下の累積頻度(%)	0.82～18.50 μ mの累積頻度(%)	[1]0.82～2.31 μ m	[2]2.31～6.54 μ m	[3]6.54～18.50 μ m
シリカD	44	8.4	89.8	1.00	1.03	1.00
シリカE	41	8.9	85.0	1.00	0.92	0.91
シリカF	47	10.0	87.6	1.00	1.05	0.80
シリカ6	46	9.4	87.1	1.00	1.08	1.04
シリカ7	47	9.1	86.1	1.00	0.91	0.76
シリカ8	45	8.7	88.1	1.00	0.92	0.74

表 4

【0039】これらのシリカ充填剤を用い、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤を第5表に示す所定量計量し、実施例1と同様な方法でエポキシ樹脂組成物を作製し

た。作製したエポキシ樹脂組成物の粘度、注型時間及び硬化物のTgを同じく表5に示す。

【0040】

【表5】

素 材	商 品 名 (メーカ)	配 合 量 (重 量 部)					配 合 量 (重 量 部)		
		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例6	比較例7	比較例8
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	EP-4901 (旭電化)	100	100	—	—	—	100	—	—
ビスフェノールA/F型エポキシ樹脂	PV-302-2 (チバガイギ)	—	—	100	100	—	—	100	100
脂環式エポキシ樹脂	CV-179 (チバガイギ)	—	—	—	—	100	—	—	—
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	HN-5500 (日立化成)	98	—	—	—	—	98	95	—
メチルナジック酸無水物	HNAC-P (日立化成)	—	98	100	—	130	—	—	100
ジエチレントリアミン	— (住友化学)	—	—	—	10	—	—	—	—
1-(2-シアノエチル)-2-エチル- 4-メチルイミダゾール	2E4M2-CN (四国化成)	0.13	—	—	—	—	0.13	—	—
ベンジルジメチルアミン	BDMA (花王)	—	0.13	0.13	—	0.13	—	0.13	0.13
シリカ充填剤	— (龍森)	シリカD 640	シリカE 640	シリカF 660	シリカD 370	シリカE 700	シリカ6 640	シリカ7 640	シリカ8 660
粘度 (Pa・s at 90℃)		1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	3.0	2.9	2.9
注型時間 (min)		5	5	5	5	5	10	9	9
Tg (℃)		131	130	133	130	145	130	132	133

20
 21

【0041】シリカ充填剤の粒径0.82 μ m以下の累積頻度を10%以下及び粒径0.82~18.50 μ mの累積頻度を85%以上として、更に粒径範囲2.31~6.54 μ mにおける頻度の比率を1.10~0.90及び粒径範囲6.54~18.50 μ mにおける頻度の比率を1.00~0.80とすることで、実施例7~11のエポキシ樹脂組成物の粘度は2.0Pa・s以下の低粘度を示した。

【0042】次に注型時間は、実施例7~11のエポキシ樹脂組成物はいずれも5分を示し、また、Tgは実施例7~11は130℃以上を示した。これに対し、シリカ充填剤の粒径範囲6.54~18.50 μ mにおける頻度の比率が1.00を超える(比較例6)あるいは0.8未満(比較例7及び8)の場合には、粒径0.82 μ m以下の累積頻度が10%以下、粒径0.82~18.50 μ mの累積頻度が85%以上、更に粒径範囲2.31~6.54 μ mにおける頻度の比率が1.10~0.90の範囲であっても約3.0Pa・sまで粘度が上昇した。したがって、注型時間は、比較例6~8のエポキシ樹脂組成物が9

~10分を示した。また、Tgは比較例6~8が130℃以上であった。

【0043】以上、本実施例のエポキシ樹脂組成物は低粘度であり、比較例と比べて注型時間が約1/2に短縮できるため、注型作業性を向上する効果が得られた。

【0044】

【実施例12~15】実施例1と同様のシリカA、硬化剤、硬化促進剤を用い、エポキシ樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバ株式会社製、商品名AER-260)とビスフェノールF型エポキシ樹脂の配合比を表6のように変え、実施例1と同様な方法で攪拌混合してエポキシ樹脂組成物を作製した。このエポキシ樹脂組成物の粘度と実施例1と同様に加熱して得た硬化物のTgを測定した。結果を同じく表6に示す。

【0045】

【表6】

素 材	商 品 名 (メーカ)	配 合 量 (重 量 部)			
		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	AER-260 (旭チバ)	90	80	70	60
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	EP-4901 (旭電化)	10	20	30	40
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	HN-5500 (日立化成)	88	89	90	91
1-(2-シアノエチル)-2-エチル- 4-メチルイミダゾール	2E4M2-CN (四国化成)	0.13	0.13	0.13	0.13
シリカ充填剤	シリカA (龍森)	635	637	640	644
粘度 (Pa・s at 90℃)		1.9	1.8	1.7	1.6
Tg (℃)		153	152	150	149

22
 23

【0046】本実施例のいずれの場合も粘度は2.0Pa・s

以下であり、Tgが約150℃を示した。本実施例によれ

ば、エポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂がビスフェノールA型エポキシ樹脂：ビスフェノールF型エポキシ樹脂の配合比を90重量部：10重量部～60重量部：40重量部にすることで、低粘度でかつ高Tgが得られた。

【0047】

【実施例16】次に本発明に示すエポキシ樹脂組成物を[a]エポキシ樹脂、カップリング剤及びシリカ充填剤から成るエポキシ樹脂組成物と[b]硬化剤、カップリング剤、硬化促進剤及びシリカ充填剤から成る樹脂組成物とに2液化した例について説明する。

【0048】[a]エポキシ樹脂組成物は、実施例3と同様のビスフェノールA/F型エポキシ樹脂100重量部、シリカA330重量部と、更にシラン系カップリング剤（信越化学株式会社製、商品名KBM-403）3.0重量部を基本組成として各素材を計量後、実施例1と同様な方法で攪拌混合して作製した。また[b]樹脂組成物は、実施例3と同様のメチルヘキサヒドロ無水フタル酸95重量部、シリカA330重量部、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25重量部と、更にチタネート系カップリング剤（日本曹達株式会社製、商品名S-181）1.0重量部を基本組成として各素材を計量後、実施例1と同様な方法で攪拌混合して作製した。

【0049】この後、前記[a]エポキシ樹脂組成物及び[b]樹脂組成物は自動計量吐出装置（ナカリキッドコントロール株式会社製、商品名ナリスケンTVE-EL）を用い、自動計量された各樹脂組成物をミキシング部で混合することにより、本実施例16のエポキシ樹脂組成物を得た。本実施例16のエポキシ樹脂組成物及び実施例3に示す1液の場合のゲル化時間、粘度及び実施例1と同様に加熱して得た硬化物のTgを測定した。結果を表7に示す。

【0050】

【表7】

表 7

項 目		実施例16	実施例3
ゲル化時間（分）	90℃	170	360
	100℃	88	200
粘度（Pa・s）		1.9	1.9
Tg（℃）		134	133

【0051】ゲル化時間の測定はゲル化時間測定装置（東芝株式会社製、型式SF0-4M）を用いて、エポキシ樹脂組成物約8mlを試験管（18φ、18ml）に秤量し、90℃に調節したシリコーン油浴に浸漬して行った。その結果、本実施例16のエポキシ樹脂組成物のゲル化時間は、90℃で170分、100℃で88分であるのに対し、1液の実施例3のエポキシ樹脂組成物は、90℃で360分、100℃で200分であった。

【0052】また、本実施例16の2液化したエポキシ樹

脂組成物の粘度及び硬化物のTgは1液の実施例3とほぼ同等の値であった。1液の実施例3のエポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂と硬化剤とを混合した時から硬化反応が始まり、更に硬化促進剤が加えられることで反応は加速される。したがって、各素材の混合後から、注型作業を行うまでは時間的制約を受ける。

【0053】一方、本実施例16は[a]エポキシ樹脂組成物及び[b]樹脂組成物とに予め2液化しているため、両者を混合しない限り硬化反応が起こらない。したがって、2液化することでエポキシ樹脂組成物の保存を実質的に無期限化することができると共に、硬化促進剤の増量によりゲル化時間を1/2まで短縮でき速硬化を図ることができた。

【0054】

【実施例17、比較例9】本発明に示すエポキシ樹脂組成物を使用してモールドコイルを作製した例について説明する。図1は本実施例17のモールドコイルの構成を示す一部を断面とした斜視図である。このモールドコイルは、内外周をそれぞれプリプレグ絶縁物2a、3aでモールドして内周絶縁層2、外周絶縁層3を形成し、コイル内部には実施例4と同様なエポキシ樹脂組成物4を巻線1の内部にも含浸注入した後、加熱硬化することにより作製される。

【0055】本実施例におけるモールドコイルの製造方法は、図2のように巻線機6の巻心8にプリプレグ絶縁物2aをエポキシ樹脂組成物の漏れ止め用フランジ7に密着するようにして巻回し、その上に巻線1を巻回する。

【0056】巻線1は図3に示すように導体1aと層間絶縁物5とが交互に巻回される。図2において巻線1の巻回後、更にその上面にプリプレグ絶縁物3aを一方の端部がフランジ7に密着するようにして巻回し、その後、170℃で4時間加熱して巻線1の乾燥とプリプレグ絶縁物2a、3aの硬化を行う。

【0057】図3に示すように、フランジ7を下にして内周絶縁層2と外周絶縁層3で囲まれた空間及び導体1aと層間絶縁物5に囲まれた空間に実施例4と同様なエポキシ樹脂組成物を約10分で含浸注入し、90℃・17時間の加熱硬化した後にフランジ7及び巻心8を取り外し、更に170℃・15時間の加熱硬化後、約12時間かけて室温まで冷却してモールドコイルを作製した。同様に、比較例9のモールドコイルは巻線に比較例3と同様なエポキシ樹脂組成物を約15分で含浸注入し、実施例17と同様な方法で作製した。

【0058】本実施例17のモールドコイルは低粘度のエポキシ樹脂組成物を用いているため、図3に示すように巻線部にボイド（気泡）が無く、また、前記モールドコイルに約10kVの電圧を印加し耐電圧試験を行った結果、コロナの発生も無かった。

【0059】これに対し、比較例9のモールドコイルは粘度が高いエポキシ樹脂組成物を用いているため、図4

に示すように巻線部にボイド（気泡）が形成され、本実施例17と同様に耐電圧試験を行った結果、コロナが発生した。

【0060】本実施例によれば、エポキシ樹脂組成物が硬化前に低粘度であるため、コイル作製時の注型作業時間が比較例9と比べ約15分から約10分に短縮できると共に、硬化後にモールドコイルの巻線部にボイドが形成されず、コロナの発生を抑制できるため絶縁信頼性が向上できた。

【0061】

【実施例18、比較例10】実施例17と同様な方法でフランジ7及び内周絶縁層2及び外周絶縁層3を備えた巻線を作製した。次に、前記巻線に実施例12と同様なエポキシ樹脂組成物を約10分で含浸注入し、90℃・17時間で加熱硬化した後にフランジ7及び巻心8を取り外し、更に170℃・15時間の加熱硬化後、約12時間かけて室温まで冷却して本発明のモールドコイルを作製した。同様に、比較例10のモールドコイルは巻線に比較例8と同様なエポキシ樹脂組成物を約15分で含浸注入し、実施例18と同様な方法で作製した。

【0062】これら作製したモールドコイルに300kVAを通电した後、クラック（ひび割れ）の有無を確認した。その結果、本実施例18のモールドコイルは高Tgのエポキシ樹脂組成物を用いているため、コイル温度が通电により約135℃に上昇したがクラックは無かった。これに対し、比較例10のモールドコイルは低Tgのエポキシ樹脂組成物を用いているため、コイル温度が通电により約135℃に上昇してクラックが発生した。

【0063】本実施例によれば、エポキシ樹脂組成物が硬化後に高Tgであるため、通电時のコイル温度上昇によるクラックの発生を抑制できるため絶縁信頼性が向上できた。

【0064】

【実施例19】本実施例のモールドコイルの構成を示す一部を断面とした斜視図を図5に示す。このモールドコイルは、内外周をそれぞれプリブレグ絶縁物2a、3aでモールドして内周絶縁層2、外周絶縁層3を形成し、更にコイルの一方端部に高粘度のパテ状樹脂組成物9を充填硬化後、実施例16と同様なエポキシ樹脂組成物4を巻線1の内部に含浸注入した後、加熱硬化することにより作製された。

【0065】本実施例におけるモールドコイルの製造方法は、図6のように巻線機6の巻心8にプリブレグ絶縁物2aを巻回し、その上に巻線1を巻回する。巻線1は図7に示すように導体1aと層間絶縁物5とが交互に巻回される。

【0066】図6において巻線1の巻回後、更にその上面にプリブレグ絶縁物3aを巻回し、図7のように前記コイルの一方端部に高粘度のパテ状樹脂組成物9を充填後、170℃で4時間加熱して巻線1の乾燥とプリブレグ絶

縁物2a、3a及びパテ状樹脂組成物9の硬化を行った。この後、コイルは巻心8を外して図5に示すようにパテ状樹脂組成物9が充填された端部を下にして置き、実施例16と同様の[a]ビスフェノールA/F型エポキシ樹脂、シリカA及びシラン系カップリング剤から成る樹脂組成物と[b]メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、シリカA、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール及びチタネート系カップリング剤から成る樹脂組成物を自動計量吐出装置で混合して得たエポキシ樹脂組成物4を内周絶縁層2と外周絶縁層3で囲まれた空間及び巻線1内の空間に約5分で含浸注入した。その後、100℃・5時間及び170℃・7時間の加熱硬化後、約7時間かけて室温まで冷却してモールドコイルを得た。

【0067】本実施例によれば、エポキシ樹脂組成物が硬化前に低粘度であるため、コイル作製時の注型作業時間が従来に比べ約10分から約5分に短縮できると共に、モールドコイルの巻線部にボイドが形成されないため、コロナの発生を抑制でき絶縁信頼性が向上する。更に、2液化したエポキシ樹脂組成物を適用することでゲル化時間が約1/2まで速硬化性を図ることができ、これにより、モールドコイルの加熱硬化時間を32時間から12時間まで短縮することができるため、モールドコイルの作製時間を1/2以上短縮することができた。

【0068】

【発明の効果】本発明によればエポキシ樹脂組成物において、最大粒径50μm以下であり、粒径0.82μm以下の累積頻度は10%以下、粒径0.82~18.50μmの累積頻度が85%以上であって、更に[1]粒径0.82~2.31μm、[2]粒径2.31~6.54μm、[3]粒径6.54~18.50μmの頻度の比率が[1]：[2]：[3]=1.00：1.10~0.90：1.00~0.80であるシリカ充填剤を適用することにより、硬化前に低粘度化が可能となり、注型作業性を向上することができる。また、上記エポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂を[A]ビスフェノールA型エポキシ樹脂と[B]ビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合物とし、[A]：[B]=90重量部：10重量部~60重量部：40重量部の範囲とすることで硬化前に低粘度で、硬化後に耐熱性が優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0069】更に前記エポキシ樹脂組成物を、[a]エポキシ樹脂及びシリカ充填剤を含むエポキシ樹脂組成物と[b]少なくとも硬化剤及びシリカ充填剤を含む樹脂組成物とに2液化することで、エポキシ樹脂組成物に適宜使用される硬化促進剤を増量することができ、速硬化性が図られるためモールドコイルの作製時間を短縮できる。

【0070】以上述べたエポキシ樹脂組成物を用いて電気絶縁物を導体に被覆した巻線に注型した後、加熱硬化することで絶縁信頼性に優れたモールドコイルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例17及び18のモールドコイルの構成を示

す一部を断面とした斜視図である。

【図2】 実施例17及び18、比較例9及び10において巻線機で作製したコイルの側面図である。

【図3】 本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸注入後のモールドコイルの断面図である。

【図4】 比較例9及び10のモールドコイルの構成を示す一部を断面とした側面図である。

【図5】 実施例19のモールドコイルの構成を示す一部を断面とした斜視図である。

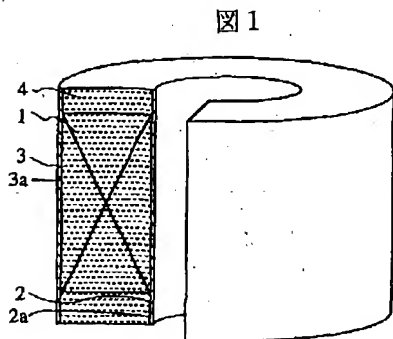
【図6】 実施例19において巻線機で作製したコイルの側面図である。

【図7】 実施例19におけるコイルの一方端部に高粘度のバテ状樹脂組成物を充填後の断面図である。

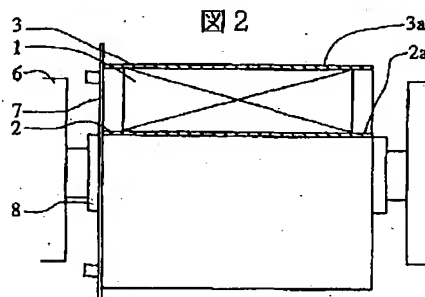
【符号の説明】

1…巻線、1a…導体、2…内周絶縁物、2a…プリプレグ絶縁物、3…外周絶縁物、3a…プリプレグ絶縁物、4…エポキシ樹脂組成物、5…層間絶縁物、6…巻線機、7…フランジ、8…巻心、9…バテ状樹脂組成物、10…ボイド

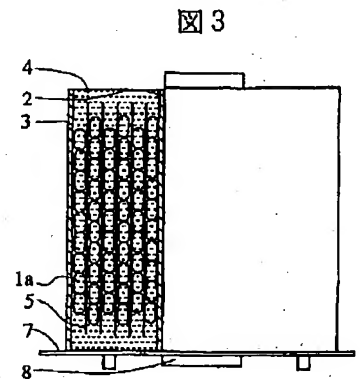
【図1】



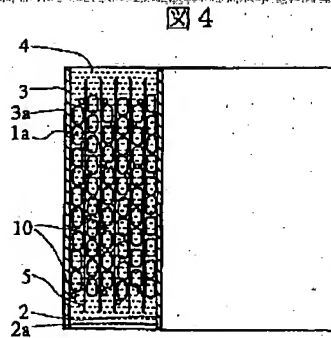
【図2】



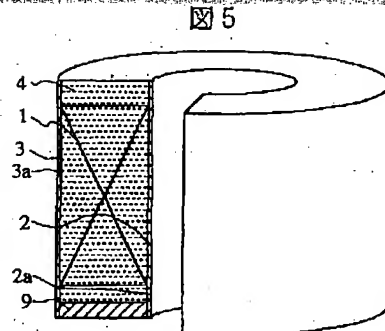
【図3】



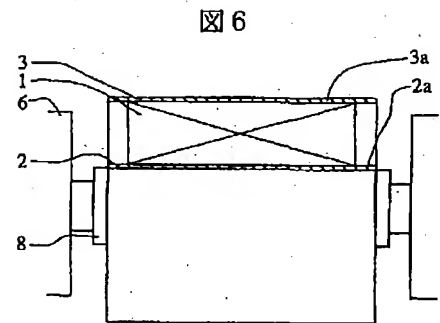
【図4】



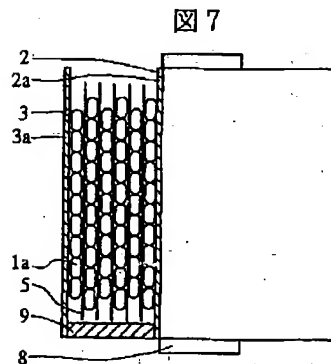
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 伊豆名 具巳

新潟県北蒲原郡中条町大字富岡46番地 1

株式会社日立製作所産業機器事業部内

(72) 発明者 海津 朋宏

新潟県北蒲原郡中条町大字富岡46番地 1

株式会社日立製作所産業機器事業部内

Fターム(参考) 4J002 CD021 CD051 CD061 DJ017

EL136 EN036 EN046 EN076

EN086 FD017 FD146 FD150

FD200 GQ01

5E044 AC01 AC04

5G305 AA02 AA13 AB01 AB36 BA07

BA15 BA22 BA26 CA15 CA16

CC02 CD01 CD08

